



Espacenet

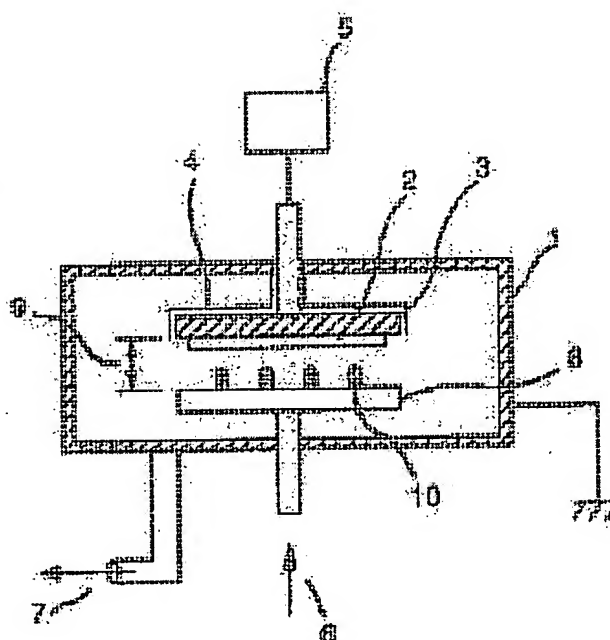
Bibliographic data: JP 6158331 (A)

COATING FILM FORMING DEVICE

Publication date: 1994-06-07
Inventor(s): YAMAZAKI SHUNPEI; ITO KENJI +
Applicant(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB +
Classification:
 - **International:** C23C16/26; C23C16/27; C23C16/50; C23C16/505; C30B29/04;
 (IPC1-7): C23C16/26; C23C16/50; C30B29/04
 - **European:**
Application number: JP19920333606 19921119
Priority number (s): JP19920333606 19921119
Also published as: • JP 3083008 (B2)

Abstract of JP 6158331 (A)

PURPOSE: To make the deposition rate high and the residual internal stress low while keeping the film thickness and quality uniform by decreasing the distance between a couple of electrodes to a specified value and making the area of an anode larger than that of a cathode. **CONSTITUTION:** In a parallel flat sheet plasma CVD device, gaseous hydrogen is introduced at 200 sccm, and a high-frequency power is supplied by 200 W. At this time, a higher self-bias voltage is obtained as the distance 9 between a feeder electrode 3 and a grounded electrode 8 decreases and the reaction pressure lowers. Meanwhile, the distance 9 is decreased to 5-10mm, and a plasma region 10 having a high-brightness emission is locally formed close to the opening of the grounded electrode 8 for supplying the raw gas in the high-reaction pressure region. An electric field is concentrated in this way on the hole part and projecting, acicular and recessed parts, and the deposition rate is remarkably improved.



Last updated:
 26.04.2011 Worldwide
 Database 5.7.22; 93p

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-158331

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月 7 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/50		7325-4K		
16/26		7325-4K		
C 3 0 B 29/04	B	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-333606

(22)出願日 平成 4 年(1992)11月19日

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72)発明者 伊藤 健二

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

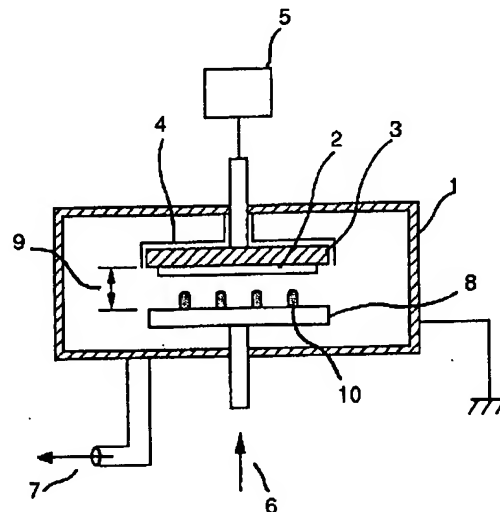
導体エネルギー研究所内

(54)【発明の名称】 被膜形成装置

(57)【要約】

【目的】高速堆積、低残留内部応力を達成し、さらに被膜の膜厚及び膜質の均一性を満足する被膜形成装置を提供する。

【構成】 減圧状態に保持可能な反応容器と、一対の相対する電極とを有する被膜形成装置であって、前記一対の電極間隔は10mm以下の間隔を有し、前記一対の電極のうちカソード側（電力供給側）の電極に比ベアノード側（接地側）の電極面積が大きいことを特徴とする被膜形成装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 減圧状態に保持可能な反応容器と、一对の相対する電極とを有する被膜形成装置であって、前記一对の電極間隔は10mm以下の間隔を有し、前記一对の電極のうちカソード側（電力供給側）の電極に比べアノード側（接地側）の電極面積が大きいことを特徴とする被膜形成装置。

【請求項2】 請求項1記載の被膜形成装置であって、前記アノード側電極を中空構造とし、電極面上に線状の細長い気体吹き出し口を設けたことを特徴とする被膜形成装置。

【請求項3】 請求項1記載の被膜形成装置であって、前記アノード側電極を中空構造とし、電極面上に複数の気体吹き出し口を概略線状に設けたことを特徴とする被膜形成装置。

【請求項4】 減圧状態に保持可能な反応容器と、一对の相対する電極とを有する被膜形成装置であって、前記一对の電極間隔は10mm以下の間隔を有し、前記一对の電極によって生成された線状あるいは点状の局部プラズマ放電領域と被処理基板が相対的に移動して被膜を形成することを特徴とする被膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】 本発明は基板上に被膜を高速かつ均一に成膜する被膜形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般的に良く知られた被膜形成装置としては、13.56MHzの高周波を用いた平行平板型のプラズマ気相反応装置がある。この装置は気体を排気する系、気体を供給する系（原料ガス）、圧力を測定する系、圧力を所望の値に制御する系、基板を加熱する系をもつ減圧状態に保持可能な反応容器に付随して、高周波発生電源（13.56MHz）系が整合器を介して接続された平板状の給電電極（カソード電極）と上記電極と平行に配置され、接地電位に接続された平板状の対向電極（アノード電極）とを有するものである。

【0003】 このような装置を利用して、被膜を形成する場合通常堆積時は接地電極側に基板を置き、プラズマ気相反応を起こして所望の被膜を堆積するものである。また、特定の種類の被膜あるいは特定の性能を持つ被膜を成膜する場合、例えば、硬質の炭素系被膜を形成する場合、高周波給電電極側に基板を設置することがある。

【0004】 被膜形成面上にダイヤモンド類似の硬さを有する炭素系被膜を形成する場合、被形成面を有する基板を設けた高周波給電電極の近傍において、プラズマ中の分子、原子、正負イオン、電子、ラジカル等の内、移動度、質量等の差から電子が高周波給電電極に蓄積されることによって生じる自己バイアスとプラズマ電位（プラズマポテンシャル）との間に生成する電界により、加速された正イオンを形成中の炭素系被膜に衝突させるこ

とができ、 $C=C$ のような二重結合を有する炭素の割合を減らして、 $C-C$ 結合を有する炭素の割合を増やすことで形成する。

【0005】 あるいは、炭素原子に結合している水素原子を減らすことにより、 sp^2 混成軌道を持つ、いわゆる三方炭素や sp 混成軌道を持つ、いわゆる二方炭素を極力無くし、 sp^3 混成軌道を持つ、いわゆる四方炭素の割合が支配的なダイヤモンド類似の硬さを有する炭素系被膜を形成するものである。

【0006】 従って、より硬度の高い炭素系被膜を得ようとするときは、上述の自己バイアスをいかにして増加させるかが重要課題であり、その方法としては、反応圧力を低圧領域にする、高周波給電電力を増大する等が簡便な方法として広く一般的に行われている。然しながら、これらの方法では本発明が解決しようとしている高速堆積及び、成膜後の被膜における低残留内部応力化の両方に対し、逆行する対処法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 プラズマ気相反応を利用した炭素系被膜の形成においては、堆積速度が遅く、さらに膜の残留内部応力が高いことが工業的に応用する上で障害となっている。例えば、堆積速度については膜質を無視すれば数 $\mu m/min$ 以上を得ることも可能であるが、プラズマプロセスパラメータを最適化し、膜質を考慮した上で従来の装置では0.2～0.3 $\mu m/min$ 程度の成膜速度を実現することが装置上、ハードウェア上の限界である。さらに、使用する原料ガスを変えたところで1.5倍程度の成膜速度の向上しか期待できない。

【0008】 従来の装置の簡略な断面図を図1に示す。図1に示すように従来の装置においては、対向する電極の間隔が20～50mmと広いことである。これは装置の作製上の問題あるいは放電の安定性、被膜の有効処理面積内での均一性等を考慮したことにより、この間隔が採用されている。そのため、このような装置を使用した場合の堆積速度の向上は、高周波給電電力の増加、あるいは高い反応圧力範囲での気相反応による膜形成等が行われている。ただし、給電する高周波電力を増加させるためには、通常の配線経路、電極構造等では、電源からの出力を効率良く放電のための電力にすることができず、電力損失が相当存在する。また、電力が多く供給されても、特定の条件領域では膜形成作用よりエッチング作用が支配的になり、逆に基板上での堆積速度が減少する現象が現れる。

【0009】 また、膜の残留内部応力については、膜の硬質化とはトレードオフの関係にある。すなわち、膜を硬質化すると膜の残留応力が増加する。工業的には硬質膜の応用が期待されているため、膜の硬度を優先して膜形成をおこなうと応用上薄い膜厚の被膜が適用できるものは支障はないが、膜厚が数 μm 必要なものについて

は厚膜化の過程で残留内部応力は大きな障害となり、膜の剥がれ、ピーリングおよび長期間の密着性等が問題となり、低残留内部応力の被膜を形成する技術が望まれていた。

【0010】これらのような問題を抱え、現状は、低圧領域で高い高周波電力を投入することで、硬質化された炭素系被膜を得ているが、堆積速度及び膜の残留内部応力の点で低速、高残留内部応力等の問題が生じている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の問題を同時に解決すべく技術すなわち高速堆積、低残留内部応力を達成し、さらに被膜の膜厚及び膜質の均一性を満足することにある。本発明の技術のポイントとしては、高い反応圧力領域で高い自己バイアス電圧を実現することである。

【0012】〔第1の発明〕減圧状態に保持可能な反応容器と、一对の相対する電極とを有する被膜形成装置であって、前記一对の電極間隔は10mm以下の間隔を有し、前記一对の電極のうちカソード側（電力供給側）の電極に比べアノード側（接地側）の電極面積が大きいことを特徴とする被膜形成装置。

【0013】〔第2の発明〕請求項1記載の被膜形成装置であって、前記アノード側電極を中空構造とし、電極面上に線状の細長い気体吹き出し口を設けたことを特徴とする被膜形成装置

【0014】〔第3の発明〕請求項1記載の被膜形成装置であって、前記アノード側電極を中空構造とし、電極面上に複数の気体吹き出し口を概略線状に設けたことを特徴とする被膜形成装置。

【0015】〔第4の発明〕減圧状態に保持可能な反応容器と、一对の相対する電極とを有する被膜形成装置であって、前記一对の電極間隔は10mm以下の間隔を有し、前記一对の電極によって生成された線状の局部高輝度発光プラズマ放電領域と被処理基板が相対的に移動して被膜形成を行うことを特徴とする被膜形成装置。

【0016】

【作用】すなわち、前述のポイントを達成するには放電電極の間隔を通常より狭くしてゆくことで、プラズマによる自己バイアス電界をより強く発生させる。電極間隔が狭くなることで発生する被膜形成処理の不均一性を点状あるいは線状の高密度高輝度プラズマ領域を発生させ、被処理基板をそのプラズマ領域に対して、相対的に移動させることにより、大面積に対するプラズマ処理を均一化するものであります。これらの知見を得る為に、本発明者らは以下のような実験を行い、本発明に到ったものである。

【0017】図2に示したような平行平板型のプラズマCVD装置において、まず水素ガスを200SCCMの量で導入し、高周波電力を200W投入した。この時、対向した一对の電極の間隔を5, 10, 15, 25mm

と変化させ、その時の反応圧力と対向する電極間の自己バイアス電圧との関係をまとめた結果を図3に示す。

【0018】図3より明らかなように、電極間隔9が狭くなるほど、または反応圧力の低圧領域ほど、高い自己バイアス電圧が得られることが判明した。また、電極間隔9が5, 10mmと狭く高い反応圧力領域においては、接地電極（アノード電極）の原料ガス供給用の開口部近傍に局部的に高輝度発光を有するプラズマ領域10が形成されることが判明した。

【0019】そこでエチレンガスを200SCCMの流量で導入し、炭素系被膜の堆積を試みたところ接地電極8の反応性気体供給用開口部の形状によって被形成面に堆積する被膜に大きな膜厚分布差が生じることが判明した。この原料供給部が穴の場合（この時は直径1mmφ）は図4（a）のように斜線部の膜厚がそれ以外の領域より、明らかに厚く堆積することが判明した。

【0020】このような反応系に対し、高周波電力を500W投入し、100Paの反応圧力で被膜の堆積をしたところ反応時間1分で図4における斜線部には2μm厚さの被膜が形成できた。ちなみに斜線部以外の領域は平均すると0.2～0.4μmの厚さであった。堆積条件を変化させてローディング効果の存在を確認したところ無視できる範囲内にあった。また、この形成された膜のビッカース硬度を測定したところ3000～4000kg/mm²が得られた。また形成された膜と基板との密着性についても特に問題はなく、ピーリングや膜剥がれのない内部応力の少ない膜を実現することができた。

【0021】次に、接地側電極の原料供給部の形状を1mm幅の長さ15cmのスリット（線状）にして堆積を試みたところ、図4（b）のようになり、やはり、斜線部20が他の領域より5～10倍厚く堆積することが確認できた。

【0022】この様な実験事実より、放電電極間隔が10mm以下のにすると、基板に対するバイアス電圧を高くでき、特に好ましくは5mm以下としたときで、この時は従来の間隔の場合に比べ2倍以上のバイアス電圧を実現することができ、膜形成条件をより広く設定できるようになる。

【0023】また、この局部的な高輝度放電領域は対向する電極間で電界集中が発生している部分にて引き起こされていることが予想される。この電界集中は前述のように穴が設けられた部分や、凸状に飛び出した部分等が起こる。そのため、この気体供給部の形状を凸状、針状、あるいは凹状とすることも可能である。

【0024】そのため、アノード（接地側）の電極を棒状の中空管とし、この中空管に設けられた穴より反応性気体を供給し、局部高輝度プラズマを発生させることも可能である。ただし、この場合には、プラズマ放電によるセルフバイアスを発生させなければならないので、接地電極以外に反応容器自身をも接地電位とする必要があ

る。

【0025】また、この局所的な高輝度プラズマ領域は特に一か所である必要はなく、複数箇所存在していてもよい。特に大面積基板上に被膜を形成する際には複数箇所存在したほうが、有効であった。

【0026】さらにまた、被膜形成速度を高めるためには通常は反応圧力を高くすることが良く行われる。然しながら、従来の場合では図3より明らかなように、反応時の圧力を高めると、プラズマ放電による自己バイアス電圧の量が少なくなる傾向があり、これにより形成された被膜は緻密性がなく、硬度の低い膜になってしまう傾向があるため行うことができなかった。しかしながら、電極間隔を10mm以下に設定した場合、従来よりはるかに大きなバイアスを得ることができるため、反応圧力を高めても、十分なバイアス電圧を得ることができる。これによって、高速成膜を行うことが可能となった。

【0027】

【実施例】

『実施例1』前述の図2に関する実験事実より、図5に示すような差動排気型のロールツーロール方式（デポジションアップタイプ）の装置を試作した。差動排気システム及びロールツーロールの搬送方式は公知の技術を用いた。本発明ではロール状のフィルム基板2を毎分50mの速度で通過（送り）しながら、シート状のプラズマ領域10を3ヶ所設け、200Åの厚さに被膜を基板上に堆積した。

【0028】本実施例のメリットは、原料ガス供給部の中空構造の接地電極8の内部を2重構造にして、中心付近は気体供給系6により炭素系ソースガスを流し、周囲には他の気体供給系13により水素ガスが流れるように工夫したことにより、仕込室11から出発したフィルム基板2は、まず放電電極の端部付近で水素プラズマが支配的な環境にさらされる。その結果、基板の表面が水素ラジカルあるいは水素イオンにより、適度にクリーニングされ清浄な表面が現れる。

【0029】次に堆積領域に導かれ所望の膜厚が堆積されると、取出室12に入る直前に堆積された膜が、再び放電電極の端部付近で水素プラズマが支配的な環境にさらされる。今回は適度な水素イオンでボンバードメントされることで膜はさらに緻密化（デンシファイ）され、良質な被膜が形成されて取出室12へ導かれるという特徴がある。

【0030】この水素処理の効果を確認するために確認実験をして水素を導入しないで、同様の条件で被膜形成したところ、被膜の密着性が水素処理を行ったものと比較して悪いことが判明した。

【0031】また、本実施例においては、プラズマ放電が局所的に集中している領域をロール状基板2の移動方向とは垂直方向となるように、線状に基板の幅以上に渡ってうけている。このように基板をこのプラズマ領域

に対して相対的に移動することで、大面積の被膜作成を行えることができ、かつこの線状方向のプラズマの均一性を確保できれば、大面積においても均一な被膜作成を実現することができる。

【0032】当然ながら、基板を移動させる代わりに、電極を移動させることも同様の効果を期待することができる。さらには局部放電の領域を電極面内で移動させることでも同様の効果を期待できる。

【0033】『実施例2』図6は、公知の技術であるインライン型のプラズマCVD装置、あるいはスパッタリング装置の一部を本発明による技術に置き換え改造付加したものの概略図である。一般に公知のプラズマCVDあるいはスパッタリング装置は、被膜形成基板が接地電極側に配置される為、構成上簡単であるが、本発明による炭素系被膜の堆積は高周波給電電極3側となる為、搬送方法、高周波の給電方法等に特殊な工夫を施さなければならなかった。

【0034】高周波給電電極3は基板ホルダーも兼ねており、搬送系のレール、ラック、マント、ピニオン等は全て絶縁性の材料が構成することによって直流的には絶縁し、フローティング構造をとっており、高周波の給電に関しては真空ギャップによる間接的なカップリング14を介して電源5より給電している。本実施例では、3.5インチの磁気ディスクを片面に12枚両面で24枚配置し、硬質の炭素系被膜を200Åの厚さで堆積させることを試み、大型化、大面積の処理化にも特に支障がないことが裏づけられた。

【0035】このように、電極間隔を狭くすることによって高い反応圧力領域においても、高い自己バイアスを得られるため、形成された被膜は緻密であり、高い硬度を持つ被膜を容易に作製することが出来た。さらに、電極間隔が狭いため、プラズマ放電空間の容積を減らすことができるために、真空容器自体も薄型化でき、低容積にて、大面積の被膜形成面を処理できる。被膜形成領域は従来の電極間全域に広がったプラズマ領域ではなく、接地電極の原料ガス供給用の開口部近傍に生ずる局所的に高輝度発光を有するプラズマ領域である。

【0036】

【発明の効果】電極間隔を狭くすることによって、高い反応圧力領域でも硬質な炭素系被膜を得るのに必要な自己バイアスが容易に得られるようになった。さらに高い反応圧力領域でかつ、局所的な高輝度発光プラズマ領域を有効に被膜形成により利用ができるようになったことにより、堆積速度が飛躍的に向上した。

【0037】従来、膜質を犠牲にしない範囲では、0.2~0.3μm/minを得るのが限界であったが、本発明によれば容易に1桁以上高い値が得られた。又、同時に残留内部応力についても、約1桁低減できることが判明した。以上の如く本発明の装置により被膜した炭素系被膜は、磁気テープ、磁気ディスク、光ディスク等の

記録媒体の表面に保護すべく、優れた耐摩耗性、高平滑性、高硬度性等の特性を有するものであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来型装置の部分概念図

【図2】 本発明による被膜形成装置の部分概略図

【図3】 上記装置において電極間隔を可変した時の圧力と自己バイアスの関係を示したグラフ

【図4】 上記装置においてSiウェハー基板に被膜を形成したときの膜厚分布様子を示す。

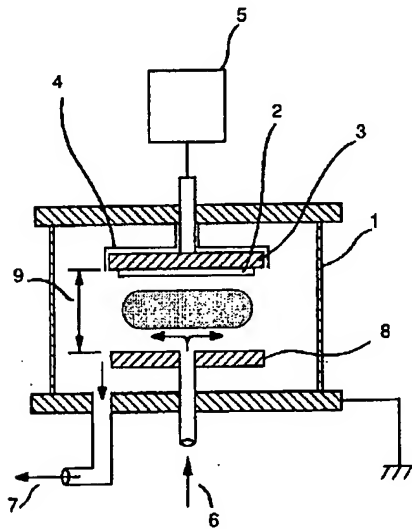
【図5】 フィルム等の基板対応の差動排気型ロールツールロール方式（デポジションアップ）の部分概念図

【図6】 インライン型サイドデポジション方式の部分概念図

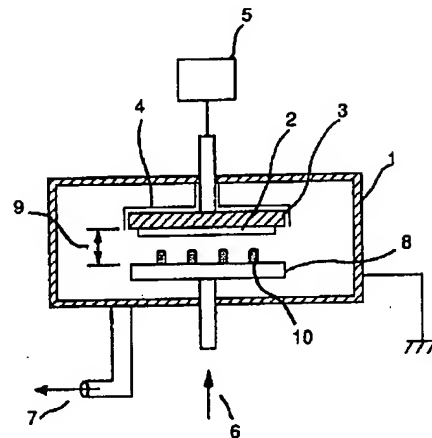
【符号の説明】

- 1・・・反応容器
- 2・・・被処理基板
- 3・・・給電電極（カソード）
- 5・・・電源
- 6・・・反応気体供給系
- 7・・・排気系
- 8・・・接地側電極（アノード）
- 9・・・電極間隔
- 10・・・局部プラズマ領域
- 11・・・仕込み室
- 12・・・取り出し室
- 13・・・気体供給手段

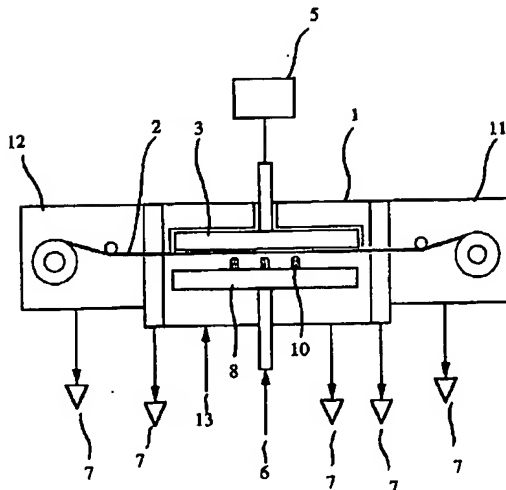
【図1】



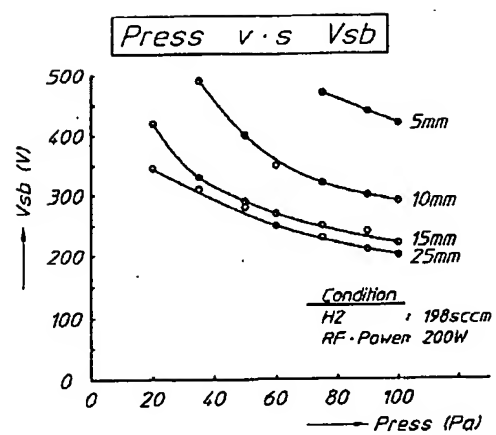
【図2】



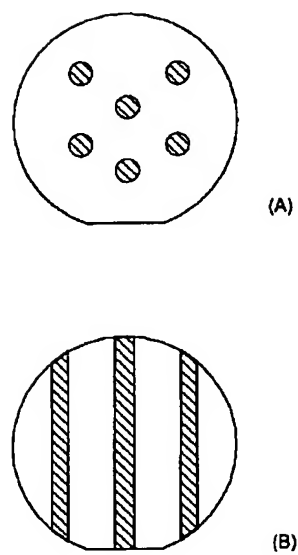
【図5】



【図3】



【図4】



【図6】

